

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年11 月4 日 (04.11.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/094700 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C25C 5/02,  
1/12, 7/08, C22C 47/00, B22F 9/30
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/001599
- (22) 国際出願日: 2004 年2 月13 日 (13.02.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2003-040308 2003 年2 月18 日 (18.02.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 信州大学  
学長が代表する日本国 (JAPAN AS REPRESENTED  
BY DIRECTOR GENERAL OF AGENCY OF SHIN-  
SHU UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒3908621 長野県松本市  
旭3 丁目1 番1 号 Nagano (JP). シナノケンシ株式会社

(SHINANO KENSHI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP];  
〒3860498 長野県小県郡丸子町大字上丸子1 0 7 8  
Nagano (JP).

(72) 発明者; および

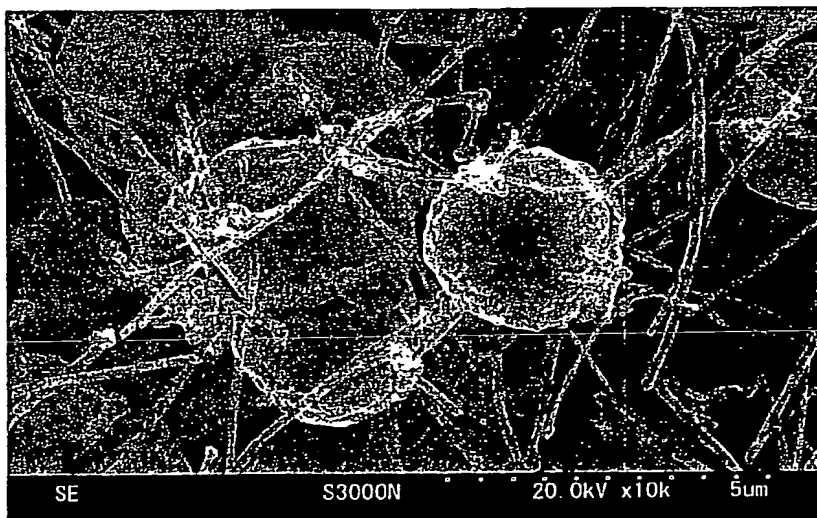
(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 新井 進 (ARAI,  
Susumu) [JP/JP]; 〒3800941 長野県長野市大字安茂  
里5 2 6 - 9 2 Nagano (JP). 遠藤 守信 (ENDO, Mori-  
nobu) [JP/JP]; 〒3820028 長野県須坂市臥竜一丁目4 -  
8 Nagano (JP). 市来 浩一 (ICHIKI, Kouichi) [JP/JP]; 〒  
3860498 長野県小県郡丸子町大字上丸子1 0 7 8 シ  
ナノケンシ株式会社内 Nagano (JP). 大久保 政志  
(OKUBO, Masashi) [JP/JP]; 〒3860498 長野県小県郡  
丸子町大字上丸子1 0 7 8 シナノケンシ株式会社内  
Nagano (JP).

(74) 代理人: 綿貫 隆夫 (WATANUKI, Takao); 〒3800935  
長野県長野市中御所3 - 1 2 - 9 クリエイセンタビ  
ル Nagano (JP).

[続葉有]

(54) Title: METAL PARTICLES AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 金属粒子およびその製造方法



(57) Abstract: Metal particles in which microfine carbon fibers are uniformly dispersed and a method for producing such metal particles are disclosed. The method is characterized by comprising a step wherein metal particles including microfine carbon fibers mixed therein are deposited on a cathode by electrolyzing an electrolytic solution in which the microfine carbon fibers are dispersed, and a step wherein the deposited metal particles are separated from the cathode. The separated metal particles are collected, cleaned and dried.

(57) 要約: 微細炭素繊維を均一に分散させた金属粒子およびその製造方法を提供する。微細炭素繊維を分散した電解液を電解して、カソード電極上に、微細炭素繊維が混入した金属粒子を析出させる工程と、該析出した金属粒子をカソード電極上から分離する工程とを含むことを特徴とする。分離した金属粒子を回収、洗浄、乾燥するようにする。

BEST AVAILABLE COPY



WO 2004/094700 A1



(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL,

SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

## 金属粒子およびその製造方法

## 技術分野

本発明は、粉末冶金、電気接点、電池、電磁波シールド、導電材、摩擦材接点、摺動材等の材料として好適に用いることのできる金属材料およびその製造方法に関する。

## 背景技術

金属内にカーボンナノチューブまたはカーボンナノファイバー（以下これらを微細炭素繊維という）を分散させた複合材料が知られている。

特開 2 0 0 0 - 2 2 3 0 0 4 号に示される複合材料は、微細炭素繊維と金属粉体とを混合し、焼結してブロック状となしたものである。

ところで、微細炭素繊維は、直径が 5 ～ 5 0 n m 程度と極めて微細であり、一方金属粉体は、2 0 0 ないし 1 0 0 0 n m の範囲の直径を有するものが一般的であり、微細炭素繊維の直径よりも 1 桁大きい。これら 2 つの材料を単純に混合すると、均一な混合が困難である。

そこで、上記従来のものにあつては、まず、金属粉体を酸溶液に溶かす。例えば銅粉末を塩酸、硫酸、または硝酸に溶かす。そしてこの溶液に微細炭素繊維を分散させ、次いで乾燥、焼結させるようにして複合材料を得ている。

しかし、上記従来 of 複合材料の製造方法にあつては、金属粉体を溶解し、さらに微細炭素繊維を分散させた酸溶液を乾燥、焼結させる工程が極めて厄介であり、長時間を要し、またコストがかかるという課題がある。また、量が多い場合、微細炭素繊維を均一に分散させるににくいという課題がある。

そこで本発明は上記課題を解決すべくなされたものであり、その目的とするところは、微細炭素繊維を均一に分散させた金属粒子およびその製造方法を提供するにある。

## 発明の開示

本発明に係る金属粒子の製造方法は、微細炭素繊維を分散した電解液を電解して、カソード電極上に、微細炭素繊維が混入した金属粒子を析出させる工程と、該析出した金属粒子をカソード電極上から分離する工程とを含むことを特徴とする。

また、分離した金属粒子を回収、洗浄、乾燥する工程を含むことを特徴とする。

また、電解条件を調節して金属粒子を平均粒径数百 nm～数十  $\mu$  m の範囲に析出させることを特徴とする。

金属粒子は銅の金属粒子とすることができる。

また、前記金属粒子が析出したカソード電極をアセトン中に浸漬し、超音波を照射することによって金属粒子を分離させることを特徴とする。

あるいは、前記金属粒子が析出したカソード電極に圧縮空気を吹き付け、もしくは電解中のカソード電極に衝撃または振動を加えて金属粒子をカソード電極上から分離するようにしてもよい。

また、有機化合物からなる分散剤を添加して微細炭素繊維を電解液中に分散させると好適である。

前記分散剤に分子量が 5000 以上のポリアクリル酸を好適に用いることができる。

また、カソード電極に表面を粗面化した電極を用いることができる。

また、本発明に係る金属粒子は、上記いずれかの製造方法によって製造されることを特徴とする。

また、上記の金属粒子の集合体を溶融することによって種々の複合材料を得ることができる。

また電解液として水溶液、熔融塩、イオン性液体が利用できる。

## 図面の簡単な説明

図 1 は、実施例 1 でカソード電極上に析出した金属粒子の走査型電子顕微鏡写真であり、図 2 は、図 1 の拡大図であり、図 3 は、実施例 2 でカソ

ード電極上に析出した金属粒子の走査型電子顕微鏡写真であり、図4は、図3の拡大図であり、図5は、実施例3でカソード電極上に析出した金属粒子の走査型電子顕微鏡写真であり、図6は、実施例4でカソード電極上に析出した金属粒子の走査型電子顕微鏡写真であり、図7は、実施例5でカソード電極上に析出した金属粒子の走査型電子顕微鏡写真であり、図8は、実施例6でカソード電極上に析出した金属粒子の走査型電子顕微鏡写真であり、図9は、実施例7でカソード電極上に析出した金属粒子の走査型電子顕微鏡写真である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下本発明の好適な実施の形態を詳細に説明する。

本発明に係る金属粒子の製造方法は、上記のように、微細炭素繊維を分散した電解液を電解して、カソード電極上に、微細炭素繊維が混入した金属粒子を析出させる工程と、該析出した金属粒子をカソード電極上から分離する工程とを含むことを特徴とする。

分離した金属粒子を回収、洗浄、乾燥することによって所要の金属粒子を得ることができる。

電流密度や電解時間などの電解条件を調節することによって平均粒径数百nm～数十 $\mu$ mの範囲の金属粒子を析出させることができる。

電流密度は粒径や生産性を考慮して最適値を選択する。

大量に生産する場合は、例えば銅の電解液の場合、電解槽に硫酸銅水溶液と硫酸を主成分とする電解液を入れ、CNTまたはCNFを、有機化合物を分散剤として電解液に分散させる。電解槽中ではアノード電極として電気銅を使用し、電解中の銅イオンの補給を行う。電解液への銅イオンの補給は、銅以外の金属、例えば鉛をアノード電極として使用し、外部から銅イオンを補給しても構わない。

なお、電解中の電解液はポンプにより攪拌されると同時に、電解液濃度および成分量も所定の比率となるように制御する。

析出した金属粒子をカソード電極上から分離するには、金属粒子が析出

したカソード電極をアセトン中に浸漬し、超音波を照射することによって金属粒子を分離できる。

あるいは、前記金属粒子が析出したカソード電極に圧縮空気を吹き付け、もしくは電解中のカソード電極に衝撃または振動を加えて金属粒子をカソード電極上から分離するようにしてもよい。

析出粒子の粒径や強度、およびカソード電極からの分離性を調整するため、電解液にチオ尿素、ゼラチン、タングステン、塩化物等の有機、無機化合物を添加するとよい。

カソード電極には、析出する金属の密着性が悪く、析出粒子を分離しやすいチタンを使用すると好適である。またカソード電極の表面は析出する金属を粒子化するため表面を粗面化しておくことが望ましい。例えば、カソード電極に、ニオブ、タンタル、白金をチタンの表面に微小突起状に固定したものを好適に使用することができる。

微細炭素繊維を電解液に分散させるには、有機化合物からなる分散剤を添加するようにするとよい。この分散剤には分子量が5000以上のポリアクリル酸を好適に用いることができる。

生産される、CNTまたはCNFで修飾された金属粒子の粒径は、電解液中の金属イオン濃度、電解電流密度、CNTまたはCNFの繊維直径及びその長さが相互に関連して決まる。なお、金属粒子の金属の種類は銅に限定されるものではない。

上記金属粒子の集合体を熔融することによって種々の複合材料が得られる。この場合金属粒子に各種添加材を添加して複合材料としてもよい。

例えば、上記微細炭素繊維が混入した金属粒子と、微細炭素繊維を含まない金属粒子の配合比を適宜に制御し、混合することで、微細炭素繊維の配合量を制御した複合材料が実現できる。

その他、樹脂と混合するなど、種々の複合材料の材料として用いることができる。

これら複合材料の生産手段としては、樹脂成形、焼結、メタル・インジェクション・モールディングなどの手段が利用できる。

上記のようにして得られる金属粒子は数百nm～数十 $\mu$ mの極めて微細なものであり、しかも各金属粒子に微細炭素繊維が混入している。したがって、これら金属粒子の集合体を熔融して得られる複合材料中には、微細炭素繊維が均一に混入されたものとなる。

また、電解液への微細炭素繊維の分散量、電解条件などを変えることによって、種々の微細炭素繊維の混入量、粒径の金属粒子が得られるから、これら金属粒子の集合体を熔融することによって得られる複合材料中の微細炭素繊維量も任意にコントロールすることが可能となる。

このような複合材料は、CNTまたはCNFの特質を生かして、摺動性が必要な軸受、高い電気伝導率が必要な電極や電気接点、高い熱伝導率の必要な放熱機構など、多様な用途に利用可能である。

0016

#### 実施例 1

##### 電解液

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.85M
$\text{H}_2\text{SO}_4$	0.55M
PA5000	$2 \times 10^{-5}\text{M}$
CNF	2g/L

(なお、PA5000 は分子量 5000 のポリアクリル酸、CNFはカーボンナノファイバー：微細炭素繊維)

上記電解液を用いて、攪拌下、25℃、5A/dm<sup>2</sup>の電流密度で5分間電解を行った場合に、カソード電極の表面に析出した皮膜の走査型電子顕微鏡写真を図1、図2に示す。図1、図2に見られるように、粒径約2～3 $\mu$ mの極めて微細な球状の銅粒にCNFが多数取り込まれた、ウニ状の外観を呈するCu-CNF複合物が形成されている。これら複合物は、圧縮空気の吹き付けやアセトン中での超音波照射により容易にカソード電極から分離し、粒子化できた。

#### 実施例 2

## 電解液

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.85M
$\text{H}_2\text{SO}_4$	0.55M
PA5000	$2 \times 10^{-5}\text{M}$
CNF	2 g/L

(なお、PA5000 は分子量 5000 のポリアクリル酸、CNF はカーボンナノファイバー：微細炭素繊維)

上記電解液を用いて、攪拌下、25℃、5 A/dm<sup>2</sup>の電流密度で20分間電解を行った場合に、カソード電極の表面に析出した皮膜の走査型電子顕微鏡写真を図3、図4に示す。図3、図4に見られるように、粒径約10～30 μmの微細な球状の銅粒にCNFが多数取り込まれた、ウニ状の外観を呈するCu-CNF複合物が形成されている。これら複合物は、圧縮空気の吹き付けやアセトン中での超音波照射により容易にカソード電極から分離し、粒子化できた。

実施例1、実施例2から明らかなように、電流密度を大きめにして、ヤケめっき気味にすることによって粒状の複合物とすることができる。また電解条件（電解時間）を変えることによって粒状物の大きさを制御できることがわかる。

## 実施例3

## 電解液

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	220 g/L
$\text{H}_2\text{SO}_4$	55 g/L
PA5000	0.25 g/L
CNF	10 g/L

(なお、PA5000 は分子量 5000 のポリアクリル酸)

上記電解液を用いて、攪拌下、25℃、40 A/dm<sup>2</sup>の電流密度で10分間電解を行った場合に、カソード電極の表面に析出した皮膜の走査型電子顕微鏡写真を図5に示す。図5に見られるように、粒径約10～30



$\mu\text{m}$ の微細な球状の銅粒にCNFが多数取り込まれた、ウニ状の外観を呈するCu-CNf複合物が形成されている。この複合物中におけるCNFの含量を計測したところ、約7 vol%であった。

#### 実施例 4

##### 電解液

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	220 g/L
$\text{H}_2\text{SO}_4$	55 g/L
PA5000	0.25 g/L
CNF	20 g/L

上記電解液を用いて、攪拌下、 $25^\circ\text{C}$ 、 $40\text{ A/dm}^2$ の電流密度で10分間電解を行った場合に、カソード電極の表面に析出した皮膜の走査型電子顕微鏡写真を図6に示す。図6に見られるように、粒径約 $10\sim 30\ \mu\text{m}$ の微細な球状の銅粒にCNFが多数取り込まれた、ウニ状の外観を呈するCu-CNf複合物が形成されている。この複合物中におけるCNFの含有量を計測したところ、約15 vol%であった。

実施例3、4から明らかなように、電解液中のCNF含有量を増加させることによって、Cu-CNf複合物中のCNF含有量を増加させることができる。

#### 実施例 5

##### 電解液

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1 g/L
$\text{H}_2\text{SO}_4$	150 g/L
ポリオキシエチレン(10) オクチルフェニルエーテル(分散剤)	2 g
CNF	20 g/L

上記電解液を用いて、攪拌下、 $25^\circ\text{C}$ 、 $10\text{ A/dm}^2$ の電流密度で10分間電解を行った場合に、カソード電極の表面に析出した皮膜の走査型

電子顕微鏡写真を図 7 に示す。本実施例では、実施例 1 ～ 4 で用いた CNF よりも外周表面の活性の高い CNF を用いた。このような CNF を用いることによって、図 7 に見られるように、CNF 表面に銅が数珠（連玉）状に付着した Cu-CN F 複合物が形成されている。

#### 実施例 6

##### 電解液

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  1 g / L

$\text{H}_2\text{SO}_4$  50 g / L

ポリオキシエチレン（10）オクチルフェニルエーテル（分散剤）  
2 g

CNF 20 g / L

上記電解液を用いて、攪拌下、25℃、40 A / dm<sup>2</sup> の電流密度で 10 分間電解を行った場合に、カソード電極の表面に析出した皮膜の走査型電子顕微鏡写真を図 8 に示す。本実施例では、実施例 1 ～ 4 で用いた CNF よりも外周表面の活性の高い CNF を用いた。このような CNF を用いることによって、図 8 に見られるように、CNF 表面に銅が樹枝状に付着した Cu-CN F 複合物が形成されている。

#### 実施例 7

##### 電解液

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  250 g / L

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  45 g / L

$\text{H}_3\text{BO}_3$  35 g / L

CNF 10 g / L

PA5000 0.5 g / L

上記電解液を用いて、攪拌下、25℃、40 A / dm<sup>2</sup> の電流密度で 10 分間電解を行った場合に、カソード電極の表面に析出した皮膜の走査型電子顕微鏡写真を図 9 に示す。このように銅以外に金属でも電解析出可能

な金属であれば、CNFとの複合電解粉が得られる。

#### 発明の効果

以上のように本発明によれば、金属粒子の粒径を数百nmの極めて微細なものから、取扱いが容易な数十 $\mu$ mまで調整可能であり、さらに微細炭素繊維の混入量を制御することも可能である。

## 請 求 の 範 囲

1. 微細炭素繊維を分散した電解液を電解して、カソード電極上に、微細炭素繊維が混入した金属粒子を析出させる工程と、

該析出した金属粒子をカソード電極上から分離する工程とを含むことを特徴とする金属粒子の製造方法。

2. 分離した金属粒子を回収、洗浄、乾燥する工程を含むことを特徴とする請求項1記載の金属粒子の製造方法。

3. 電解条件を調節して金属粒子を平均粒径数百nm～数十 $\mu$ mの範囲に析出させることを特徴とする請求項1または2記載の金属粒子の製造方法。

4. 金属粒子が銅の金属粒子であることを特徴とする請求項1～3いずれか1項記載の金属粒子の製造方法。

5. 前記金属粒子が析出したカソード電極をアセトン中に浸漬し、超音波を照射することによって金属粒子を分離させることを特徴とする請求項1～4いずれか1項記載の金属粒子の製造方法。

6. 前記金属粒子が析出したカソード電極に圧縮空気を吹き付け、もしくは電解中のカソード電極に衝撃または振動を加えて金属粒子をカソード電極上から分離することを特徴とする請求項1～4いずれか1項記載の金属粒子の製造方法。

7. 有機化合物からなる分散剤を添加して微細炭素繊維を電解液中に分散させることを特徴とする請求項1～6いずれか1項記載の金属粒子の製造方法。

8. 前記分散剤に分子量が5000以上のポリアクリル酸を用いることを特徴とする請求項7記載の金属粒子の製造方法。

9. カソード電極に表面を粗面化した電極を用いることを特徴とする請求項1～8いずれか1項記載の金属粒子の製造方法。

10. 請求項1～9いずれか1項記載の金属粒子の製造方法によって製造された金属粒子。

## 請 求 の 範 囲

1. 微細炭素繊維を分散した電解液を電解して、カソード電極上に、微細炭素繊維が混入した金属粒子を析出させる工程と、

該析出した金属粒子をカソード電極上から分離する工程とを含むことを特徴とする金属粒子の製造方法。

2. 分離した金属粒子を回収、洗浄、乾燥する工程を含むことを特徴とする請求項1記載の金属粒子の製造方法。

3. 電解条件を調節して金属粒子を平均粒径数百nm～数十 $\mu$ mの範囲に析出させることを特徴とする請求項1または2記載の金属粒子の製造方法。

4. 金属粒子が銅の金属粒子であることを特徴とする請求項1～3いずれか1項記載の金属粒子の製造方法。

5. 前記金属粒子が析出したカソード電極をアセトン中に浸漬し、超音波を照射することによって金属粒子を分離させることを特徴とする請求項1～4いずれか1項記載の金属粒子の製造方法。

6. 前記金属粒子が析出したカソード電極に圧縮空気を吹き付け、もしくは電解中のカソード電極に衝撃または振動を加えて金属粒子をカソード電極上から分離することを特徴とする請求項1～4いずれか1項記載の金属粒子の製造方法。

7. 有機化合物からなる分散剤を添加して微細炭素繊維を電解液中に分散させることを特徴とする請求項1～6いずれか1項記載の金属粒子の製造方法。

8. 前記分散剤に分子量が5000以上のポリアクリル酸を用いることを特徴とする請求項7記載の金属粒子の製造方法。

9. カソード電極に表面を粗面化した電極を用いることを特徴とする請求項1～8いずれか1項記載の金属粒子の製造方法。

10. 請求項1～9いずれか1項記載の金属粒子の製造方法によって製造された金属粒子。

11. 請求項10記載の金属粒子の集合体を熔融することによって得られる複合材料。

1/5

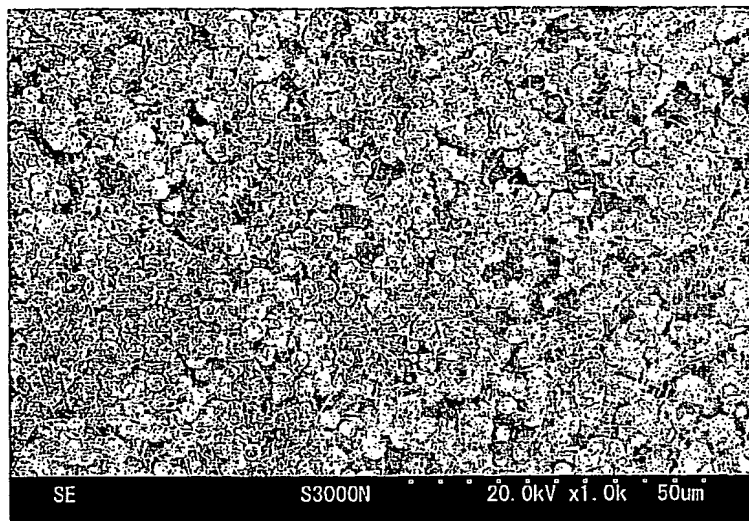


図 1

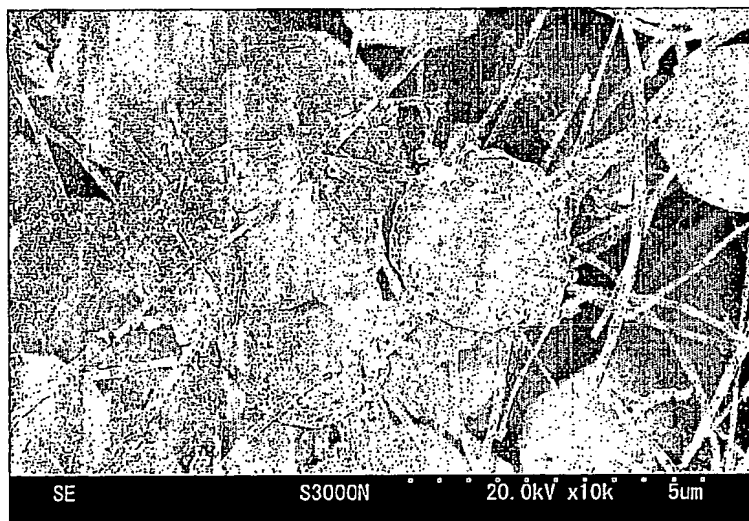


図 2

2/5

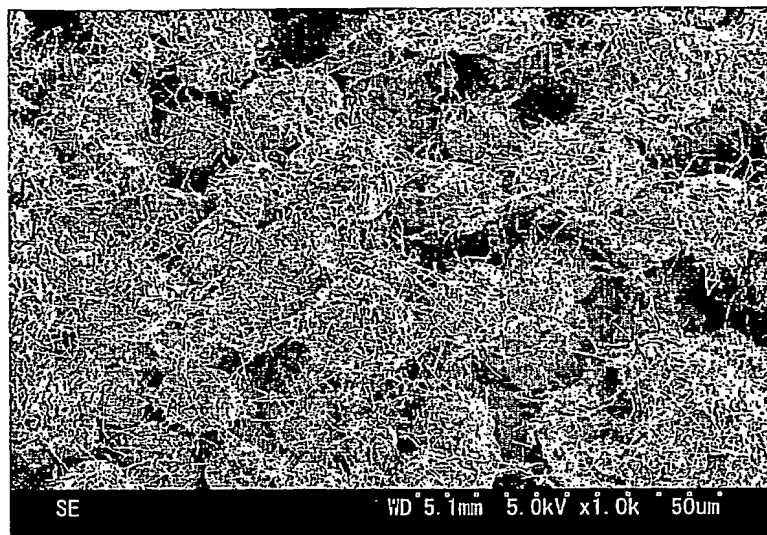


図3

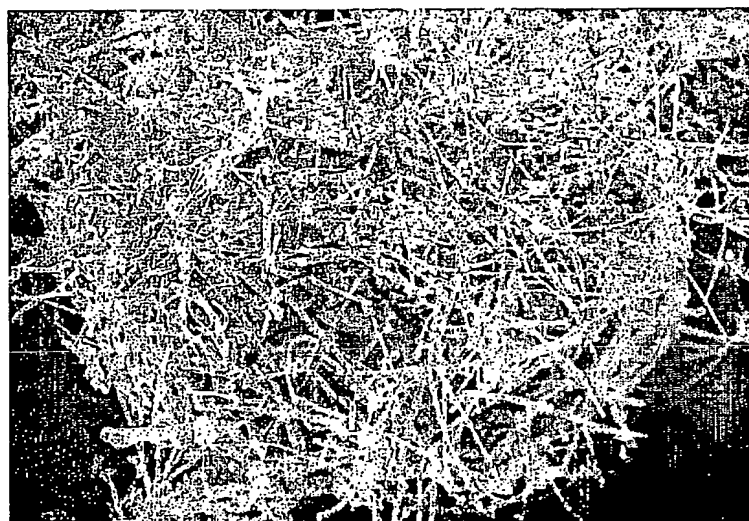


図4



3/5

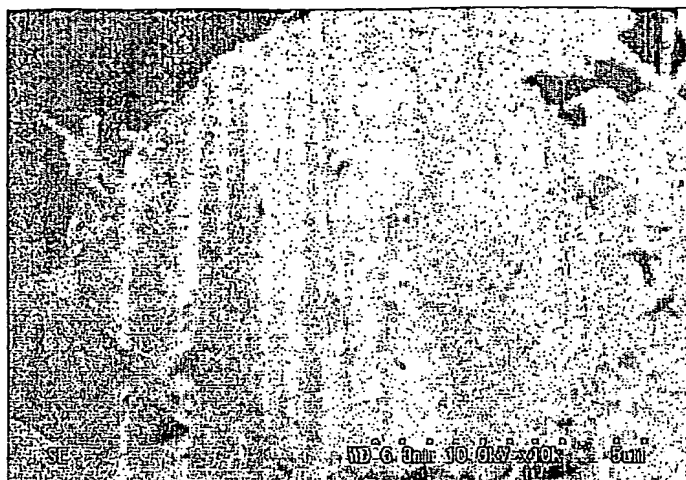


図5

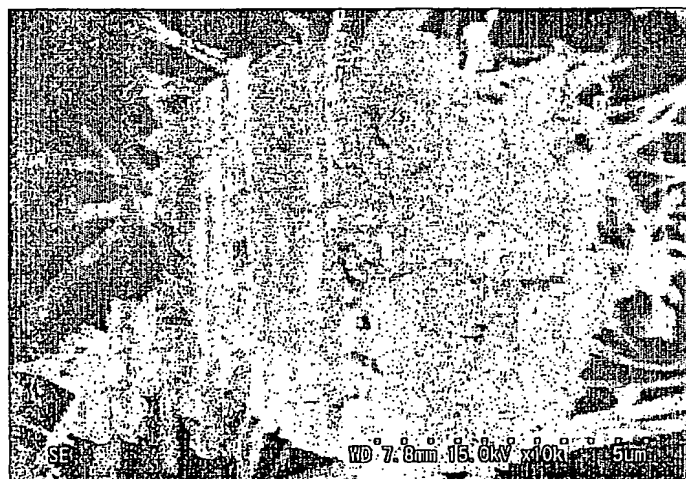


図6

4/5



図7

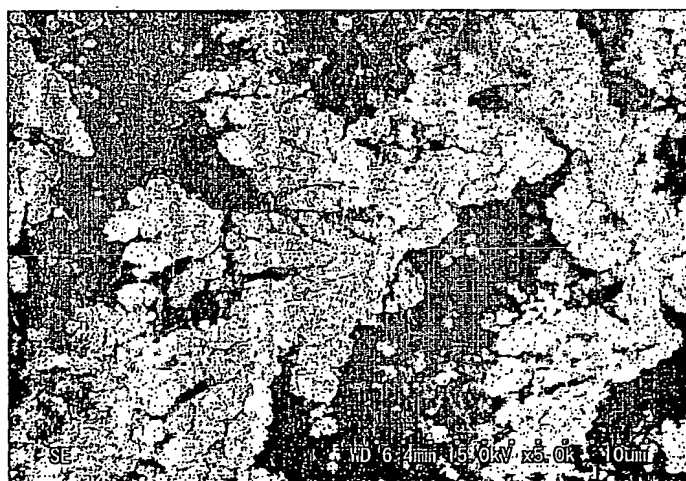


図8

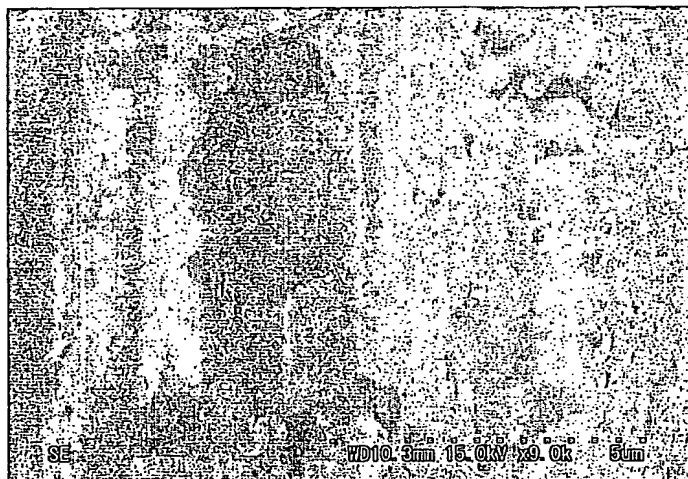


図9

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/001599

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C25C5/02, C25C1/12, C25C7/08, C22C47/00, B22F9/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C25C5/02, C25C1/12, C25C7/08, C22C47/00, B22F9/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-214291 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 07 August, 2001 (07.08.01), Full text (Family: none)	1-11
A	JP 2002-263496 A (Honda Motor Co., Ltd.), 17 September, 2002 (17.09.02), Full text (Family: none)	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
07 May, 2004 (07.05.04)Date of mailing of the international search report  
25 May, 2004 (25.05.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl' C25C5/02、C25C1/12、C25C7/08、C22C47/00、B22F9/30

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl' C25C5/02、C25C1/12、C25C7/08、C22C47/00、B22F9/30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-214291 A (住友金属鉱山株式会社) 2001.08.07、全文 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2002-263496 A (本田技研工業株式会社) 2002.09.17、全文 (ファミリーなし)	1-11

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07.05.2004

国際調査報告の発送日

25.5.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

加藤 浩一

4E

8617

電話番号 03-3581-1101 内線 3423

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**